

DE4316746:

1/1 WPIL - (C) Derwent

TI - Phosphate-free dishwasher detergent compsn. for higher biodegradability w.r.t. acrylic acid polymer - contg. graft copolymer derived from sugar, unsatd. carboxylic acid and unsatd. sulphonic acid or sulphate ester, alkali former and dispersing agent

DC - A14 A97 D25

PA - (CHEM) HUELS AG

PN - DE4316746 A1 19941124 DW1995-01 C11D-003/37 7p *

AP: 1993DE-4316746 19930519

PR - 1993DE-4316746 19930519

AB - DE4316746 A

Phosphate-free detergent compsns. for use in dishwashing machines comprise (by wt.): 1-60% polymers, 5-90% alkali formers, 0-60% dispersing and complexing agents, 0-10% low-foam surfactants and 0-50% other additives. The polymers are graft copolymers of: (a) monosaccharides, disaccharides and/or their derivs. (b) monoethylenically unsatd. monocarboxylic acids and/or their salts with monovalent cations; (c) monoethylenically unsatd. sulphonic acids, sulphate esters and/or their salts with monovalent cations; and opt. (d) other monomers, which may contain a COOH gp.

- ADVANTAGE - The compsns. have better biodegradability than similar compsns. contg. acrylic acid (co)polymers. (Dwg. 0/0)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 16 746 A 1**

②① Aktenzeichen: P 43 16 746.2
②② Anmeldetag: 19. 5. 93
④③ Offenlegungstag: 24. 11. 94

⑤① Int. Cl.⁸:
C 11 D 3/37
C 11 D 7/34
// (C 11 D 3/37, 1:88,
3:20, 3:36, 3:28, 3:39,
3:395, 3:386, 3:08, 3:10,
3:34) C 11 D 11/00,
17/00, B 01 F 17/52,
C 08 L 51/02, C 08 F
251/00

DE 43 16 746 A 1

⑦① Anmelder:
Hüls AG, 45772 Marl, DE

⑦② Erfinder:
Beck, Rudolf, 45770 Marl, DE; Krause, Frank, Dr.,
47533 Kleve, DE; Schoenkaes, Udo, Dr., 45721
Haltern, DE

- ⑤④ Phosphatfreie Maschinengeschirreinigungsmittel
- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung von phosphatfreien Formulierungen aus
- (a) saccharidhaltigen Pflanzcopolymerisaten,
 - (b) Alkalibildnern
- und gegebenenfalls
- (c) Dispergier- und Komplexierungsmitteln,
 - (d) schwachschäumenden Tensiden und
 - (e) weiteren Zusatzstoffen
- als Maschinengeschirreinigungsmittel.
- Diese Formulierungen zeichnen sich durch eine verbesserte biologische Abbaubarkeit aus.

DE 43 16 746 A 1

DE 43 16 746 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft phosphatfreie Reinigungsmittel mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit für das maschinelle Geschirrspülen.

Maschinelle Geschirreiniger haben die Aufgabe, Speisereste von Geschirnteilen, Bestecken, Gläsern, Küchengeräten u. a. zu entfernen. Das Reinigungsmittel muß die Benetzung der zu reinigenden Oberflächen fördern und wasserunlösliche Schmutzteile in der Spülflotte emulgieren und dispergieren. Außerdem muß der Reiniger den durch Speisereste verursachten Schaum unterdrücken, das Zurückbleiben sichtbarer Flecken auf dem Spülgut weitestgehend verhindern, Kaffee- und Teflecken entfernen, den Aufbau von Schmutzfilmen auf der Oberfläche von Geschirr und Glaswaren verhindern, die Wasserhärte bildenden Stoffe aus Wasser und Speiseresten binden und Bakterien vernichten.

Konventionelle Reiniger für Geschirrspülmaschinen sind stark alkalische Mittel und bestehen im wesentlichen aus den Komponenten Alkalitriphosphat, Alkalimetasilikat und Alkalicarbonat. Daneben sind nichtschäumende Tenside, Füllstoffe und Chlorabspalter im Einsatz. Derartige Reinigungsmittel sind zum Beispiel im "Tensid-Taschenbuch", Herausgeber H. Stache, Carl Hanser Verlag München Wien (1981), beschrieben.

Neuere Produktentwicklungen bei den Maschinengeschirreinigsmitteln zielten zunächst auf den Ersatz von Phosphat, das zwar ein effektiver Wasserenthärter und ein gutes Dispergiermittel für Schmutzteilen ist, aber ökologische Nachteile aufweist. So führt die Belastung der Abwässer mit Phosphaten zu einer Überdüngung der Oberflächengewässer und den mit der Eutrophierung verbundenen Problemen. In den Patentschriften EP 0 186 088, DE 30 01 937, DE-OS 25 07 291, DE 36 27 773, DE-OS 21 46 276 und weiteren Publikationen sind phosphatreduzierte und phosphatfreie Formulierungen beschrieben. Als Phosphatersatzstoffe wurden z. B. Phosphonate, Zeolithe, Polycarboxylate, Citrate, Tartrate, EDTA und Nitrilotriacetat vorgeschlagen.

In jüngster Zeit wurde eine neue Generation von phosphatfreien Geschirreinigern mit verringerter Alkalität entwickelt, die häufig auch auf die Verwendung chlorabsaltender Substanzen verzichtet. Diese "milden" Geschirreinigsmittel basieren in der Regel auf Trinatriumcitrat kombiniert mit Polycarboxylaten als wichtigstem Phosphatersatzstoff. Daneben enthalten die Produkte schaumarme nichtionische Tenside, Enzyme, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis (z. B. Natriumperborat) und Bleichaktivatoren, wie z. B. Tetraäthylethylendiamin.

Einige der vorgeschlagenen Phosphatersatzstoffe zeigten keine ausreichende Reinigungsfähigkeit, andere Substanzen, wie z. B. EDTA, werden aus ökologischen Gründen nur wenig verwendet. Dagegen erweisen sich Polycarboxylate, insbesondere Homopolymere der Acrylsäure und Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, als geeignete Phosphatsubstitute und werden heute in marktgängigen Reinigungsmitteln verwendet.

Nachteil der polycarboxylathaltigen Geschirreinigsmittel ist, daß die in den Produkten als Phosphatersatzstoff verwendeten Acrylatpolymere praktisch keine biologische Abbaubarkeit aufweisen und daher nicht, wie die in modernen Reinigungsmitteln enthaltenen Tensidprodukte, in der Kläranlage mineralisiert werden.

Daher lag der vorliegenden Erfindung zugrunde, neue Geschirreinigsmittel zu schaffen, die als Phosphatersatzstoff biologisch abbaubare und ökologisch gut verträgliche Polymere enthalten. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Formulierungen für phosphatfreie Maschinengeschirreinigsmittel gelöst, die

- (a) 1 bis 60 Gew.-% Pfpfropcopolymerisate aus
 - A. Monosacchariden, Oligosacchariden und/oder deren Derivaten,
 - B. monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder deren Salzen mit einwertigen Kationen,
 - C. monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Schwefelsäureestern und/oder deren Salzen mit einwertigen Kationen sowie
 - D. gegebenenfalls weiteren Monomeren, die eine Carboxylgruppe enthalten können,
- (b) 5 bis 90 Gew.-% Alkalibildner,
- (c) 0 bis 60 Gew.-% Dispergier- und Komplexiermittel,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% schwachschäumende Tenside und
- (e) 0 bis 50 Gew.-% weitere Zusatzstoffe enthalten.

Die Formulierungen enthalten die Komponente (a), das Pfpfropcopolymerisat, vorzugsweise zu 3 bis 30 Gew.-%, wobei Anteile von 5 bis 15 Gew.-% ganz besonders bevorzugt eingestellt werden.

Die Pfpfropcopolymerisate setzen sich vorzugsweise aus 5 bis 50 Gew.-% Komponente A und 95 bis 50 Gew.-% Komponenten B bis D zusammen. Dabei werden Produkte mit 20 bis 50 Gew.-% Komponente A und 80 bis 50 Gew.-% Komponenten B bis D ganz besonders bevorzugt.

Die Mengenverhältnisse der Komponenten B bis D untereinander werden nachfolgend durch Gewichtsteile charakterisiert. So enthalten die Pfpfropcopolymerisate vorzugsweise neben 50 bis 95 Gewichtsteilen Komponente B 50 bis 5 Gewichtsteile Komponente C und 0 bis 35 Gewichtsteile Komponente D. Dabei sollen die Gewichtsteile zusammen 100 ergeben. In einer speziellen Ausführungsform liegen 60 bis 90 Gewichtsteile Komponente B, 40 bis 10 Gewichtsteile Komponente C und 0 bis 30 Gewichtsteile Komponente D vor.

Beispiele für geeignete Monosaccharide sind Glucose, Fructose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Galaktose, Talose, außerdem Ribose, Arabinose, Xylose, Lyxose, Erythrose und Threose. Geeignet sind auch die aus diesen Verbindungen durch Reduktion erhältlichen Zuckeralkohole, wie z. B. Sorbit und Mannit, sowie ähnliche Polyhydroxylverbindungen. Einsetzbar sind auch Oxidationsprodukte, wie z. B. Gluconsäure, Glucuronsäure und deren Ester. Alkylglycoside, wie z. B. Methyl- und Butylglycoside, Allyl-, Hydroxyalkyl- oder Carboxyalkylether der Monosaccharide sind ebenfalls verwendbar.

Die Oligosaccharide weisen vorzugsweise einen mittleren Polymerisationsgrad von 1,1 bis 20 auf. Sie können aus den genannten Monosacchariden aufgebaut sein, und sie können die gleichen Derivate enthalten. Im Sinne

DE 43 16 746 A1

dieser Erfindung zählen die Disaccharide zu den Oligosacchariden. Beispiele für Disaccharide sind Saccharose, Maltose, Cellobiose, Lactose und Gentiobiose. Die Pfpocopolymerisate können auch Abbauprodukte von Stärke, Cellulose oder von Polysaccharid-Derivaten, wie z. B. von Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylhydroxyethylcellulose, enthalten. Diese Abbau- oder Verzuckerungsprodukte stellen zum Teil Mischungen aus Mono- und Oligosacchariden dar. Aufgrund der Verfügbarkeit und des Preises sind vor allem Saccharose, Glucose, Fructose und Stärkeverzuckerungsprodukte bevorzugt.

Geeignete monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren sind beispielsweise Acryl-, Methacryl-, Tiglin-, Angelica- und Crotonsäure. Vorzugsweise besitzen die Monocarbonsäuren 3 bis 10 C-Atome. Dabei kommen vor allem Acryl- und Methacrylsäure, deren Alkali-, Ammonium- und Aminsalze sowie entsprechende Mischungen in Frage.

Beispiele für Verbindungen der Komponente C sind Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Acrylamidomethylpropan sulfonsäure und Styrolsulfonsäure sowie Schwefelsäureester olefinisch ungesättigter Alkohole, wie z. B. Allyl- und Methallylsulfat. Bevorzugte Salze sind die Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze.

Als Komponente D, die maximal eine Carboxylgruppe enthalten kann, werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die Alkylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen. Im besonderen seien einpolymerisierbare Monomere mit 2 bis 50 Alkylenoxid-Einheiten genannt. Beispiele dafür sind ein mit 10 Mol Ethylenoxid veretherter Allylalkohol sowie Methoxypoly(ethylenglykol)methacrylat mit 20 Ethylenoxideinheiten. Als weitere Monomere können außerdem auch mit Vinylendgruppen verschlossene Ether sowie Verbindungen mit mehr als einer Doppelbindung verwendet werden. Diese Verbindungen werden vorzugsweise in Mengen bis zu 30 Gewichtsanteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten B bis D, angewendet.

Des weiteren kommen als Komponente D Monomere in Betracht, die aufgrund ihrer Funktionalität einen das Molekulargewicht erhöhenden Charakter haben, wobei dieser Effekt durch Verzweigungen oder Vernetzungen erreicht werden kann. Beispielhaft seien Allylmethacrylat und Glycidylmethacrylat genannt.

Die vorgenannten Zucker und Monomeren sind nur beispielhaft erwähnt und sollen keinerlei einschränkende Bedeutung beinhalten.

Die Pfpocopolymerisate können nach an sich bekannten Polymerisationsverfahren, beispielsweise in Lösung oder Suspension, erhalten werden. Die üblicherweise in wässriger Lösung anfallenden Polymerisate können bei Bedarf durch Trocknungsmethoden, insbesondere Sprühtrocknungsverfahren, in pulverförmige Produkte überführt werden.

Die Formulierungen enthalten neben den Pfpocopolymerisaten auch Alkalibildner. Geeignet sind vor allem wasserlösliche Alkalisilikate wie Alkalimetasilikate, Alkalidisilikate und kristalline Alkalisilicatesilikate. Zur Gruppe der Alkalibildner zählen weiterhin alkalisch reagierende Salze, wie beispielsweise Alkalihydroxide und Alkalicarbonate. Die verwendete Menge dieser alkalibildenden Substanzen liegt vorzugsweise zwischen 5 und 70 Gew.-%.

Die Formulierungen können ebenfalls Dispergier- und Komplexmittel enthalten. Geeignete Produkte sind beispielsweise Citrate, Phosphonate, Homo- und Copolymere der Acrylsäure, Isoleucinsäure, Ethylendi-aminotetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure sowie die Alkalisalze der vorgenannten Substanzen. Derartige Mittel sind, wenn man sie in die Rezepturen aufgenommen hat, vorzugsweise in Konzentrationen von 5 bis 50 Gew.-% enthalten. Die Verwendung von Natriumcitrat in Konzentrationen von 10 bis 40 Gew.-% ist besonders bevorzugt.

Die Formulierungen können außerdem schwachschäumende Tenside, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten. Üblicherweise werden schaumarme nichtionische Tenside, wie zum Beispiel Fettalkohol-Ethylenoxid-Propylenoxid-Additionsprodukte oder mit Alkylgruppen verschlossene Fettalkoholethoxylate verwendet.

Darüberhinaus enthalten die Formulierungen im allgemeinen noch weitere Zusatzstoffe e. Derartige Zusatzstoffe sind z. B. Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, wie z. B. Natriumperborat oder Natriumpercarbonat, die man in der Regel in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% dosiert. Da Spülmaschinen üblicherweise im Temperaturbereich von 40–65°C arbeiten, kann die Sauerstoffbleiche durch Aktivatoren, wie z. B. Tetraacetylthylendiamin (TAED) verbessert werden. Der Bleichaktivator TAED wird üblicherweise in Mengen von 0 bis 10 Gew.-% verwendet.

Weitere Zusatzstoffe können auch chlorabspaltende Substanzen, wie Dichlorisocyanurate sein, die ebenfalls als Bleichmittel wirken. Derartige Produkte werden üblicherweise in Konzentrationen von 0 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

Falls gewünscht, können die Formulierungen auch Enzyme enthalten, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen. Diese Enzyme werden typischerweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% dosiert. Des weiteren können auch die für solche Formulierungen üblichen Inhaltsstoffe, wie z. B. Duft- und Farbstoffe, Entschäumer, Rieselhilfen, Stell- und Streckmittel, den erfindungsgemäßen Mitteln ohne Probleme zugesetzt werden. Sie tragen allerdings nicht zur Reinigungswirkung bei, können aber die Lagerfähigkeit der Formulierung verbessern oder die Akzeptanz der Produkte beim Verbraucher positiv beeinflussen.

Bei den erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmitteln kann es sich um flüssige Produkte, pulverförmige Typen und Granulate oder um zu Blöcken bzw. Tabletten gepreßte Produkte handeln.

Die Herstellung der flüssigen Formulierungen kann durch Abmischen der Komponenten erfolgen. Die pulverförmigen Produkte werden meist durch Mischen der pulverförmigen Bestandteile und gegebenenfalls durch Aufsprühen der flüssigen Bestandteile bzw. durch Sprühtrocknen eines wässrigen, flüssigen bis pastenförmigen Ansatzes der Ausgangskomponenten hergestellt. Zur Herstellung von Tabletten werden die Rohstoffe zunächst gemischt und/oder in Sprühnebelmischgeräten voraufbereitet und anschließend in Tablettiermaschinen verpreßt.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können als Geschirreinigungsmittel im Haushaltsbereich und im

DE 43 16 746 A1

gewerblichen Bereich verwendet werden. Die in den Formulierungen enthaltenen Pfpfropcopolymerisate a weisen ein gutes Bindevermögen für Erdalkalitionen und ein hervorragendes Dispergier- und Schmutztragevermögen auf. Durch die Verwendung dieser Polymerisate wird die Wirksamkeit des Reinigers verbessert. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel bewirken eine gute Schmutzablösung und Schmutzdispergierung und verringern Ablagerungen von Wasserhärteniederschlägen auf dem Spülgut und den Maschinenteilen.

Im Vergleich zu Formulierungen, in denen die Komponente a durch eine handelsübliche Verbindung ersetzt wird, sind die erfindungsgemäßen Formulierungen in ihrer Wirkung besser oder zumindest gleich gut. Die jetzt beanspruchten Formulierungen weisen darüber hinaus eine erheblich verbesserte biologische Abbaubarkeit auf. Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Beispiele

Beispiel 1

Pfpfropcopolymerisat

Durch radikalische Polymerisation von 30 Gew.-% Saccharose, 55 Gew.-% Natriumacrylat und 15 Gew.-% Natriummethallylsulfonat in wässriger Lösung wird ein Pfpfropcopolymerisat mit einer mittleren molaren Masse von ca. 4 000 g/mol erhalten.

Das in wässriger Lösung anfallende Pfpfropcopolymerisat kann durch Sprühtrocknung in ein pulverförmiges Produkt überführt werden.

Beispiel 2

Biologische Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit der Pfpfropcopolymerisate wurde nach dem modifizierten OECD-Sturm-Test entsprechend der EG-Richtlinie 84/449/EWG C.5 und der OECD-Guideline 301 B geprüft.

Für die im Beispiel 1 genannte Substanz wurde ein Abbaugrad von über 90% ermittelt. Marktübliche Polycarboxylate, wie z. B. Homopolyacrylate und Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure, weisen dagegen biologische Abbaubarkeiten von weniger als 20% auf.

Beispiel 3

Dispergiervermögen

Die Pfpfropcopolymerisate a werden den Formulierungen zur Bindung von Erdalkalitionen und als Dispergiermittel für ausgefallene Wasserhärte und Schmutzteilechen zugesetzt.

Das hervorragende Dispergiervermögen der Polymerisate a für Calciumcarbonat soll mit Hilfe des Tests zur Bestimmung der Calciumcarbonat-Dispergierkapazität (CCDK) demonstriert werden. Die Durchführung der Bestimmung erfolgte wie in Tenside Surfactants Detergents 24 (1987) 4, S. 213 beschrieben. Als Vergleichsprodukt wurde ein handelsübliches Polycarboxylat, ein Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, mit in die Prüfung einbezogen:

	Polymerisat Beispiel 1	Handelsübliches Polycarboxylat
CCDK (25 °C, pH 9, mg CaCO ₃ /g)	980	700

Beispiel 4

Formulierungen

Aus dem Pfpfropcopolymerisat von Beispiel 1 wurden pulverförmige und flüssige Maschinengeschirreinigungs-mittel folgender Zusammensetzung hergestellt (Angaben in Gewichtsprozent): -

DE 43 16 746 A1

Maschinengeschirreinigungsmittel, pulverförmig				
	A	B	C	
	%	%	%	
Tensid (schaumarm, MARLOX [®] MO 154) *	2,0	2,0	2,0	5
Pfropfcopolymer, pulverförmig	10,0	10,0	8,0	10
Natriumcitrat Dihydrat	-	-	35,0	15
Natriummetasilikat Pentahydrat	50,0	50,0	-	
Natriumdisilikat Granulat	-	-	20,0	20
Natriumhydroxid	10,0	-	-	
Natriumcarbonat calc.	28,0	5,0	20,0	25
Natriumperborat Monohydrat	-	-	10,0	
Tetraacetylenhydramin	-	-	3,0	30
Enzyme (Proteasen, Amylasen)	-	-	2,0	
Natriumsulfat, leicht	-	33,0	-	35

* MARLOX[®] MO ist ein C₁₂C₁₄-Fettalkoholalkylenoxidadditionsprodukt der
Höls AG

DE 43 16 746 A1

Maschinengeschirrrreinigungsmittel, flüssig		
	D	E
	%	%
Tensid (schaumarm, MARLOX [®] MO 154)	1,0	-
Pfropfcopolymerisat, 50%ig in Wasser	10,0	10,0
Nitrilotriacetat, 40%ig	15,0	20,0
Natronlauge, 50%ig	1,0	2,0
Kaliummetasilikat, 42 %ig	12,0	15,0
Natriumcumolsulfonat, 40 %ig	6,0	-
Wasser	55,0	53,0
Klarschmelzpunkt (°C)	0	+ 1

Vergleichsformulierung

Eine Vergleichsformulierung VI wurde unter Verwendung eines pulverförmigen handelsüblichen Polycarboxylats (Polyacrylat, mittlere molare Masse ca. 4 000 g/mol) hergestellt:

Vergleichsformulierung	
	VI
	%
Tensid (schaumarm, MARLOX [®] MO 154)	2,0
Polyacrylat (Molmasse ca. 4 000 g/mol)	10,0
Natriummetasilikat Pentahydrat	50,0
Natriumhydroxid	10,0
Natriumcarbonat calc.	28,0

Beispiel 5

Anwendungstechnische Prüfung

Die Spülleistung der erfindungsgemäßen Formulierungen A wurde im Vergleich zur Vergleichsformulierung VI in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine nach DIN 44 990 geprüft. Als Testanschmutzungen wurden Hackfleisch, Spinat, Haferflocken, Tee, Ei, Trinkmilch und Margarine verwendet. Die Geschirrspülmaschine wurde mit Trinkwasser von 13°dH betrieben. Entsprechend der DIN-Norm wurden die Anschmutzungsrückstände bewertet und als Prüfergebnis der Reinigungsindex R berechnet:

DE 43 16 746 A1

Reinigungsindex R
(nach DIN 44 990)

A
4,4

V1
4,2

Da die Spülleistung mit steigendem Reinigungsindex R zunimmt, offenbart der Versuch, daß die erfindungsgemäße Formulierung A sogar ein besseres Reinigungsergebnis erzielt als die Vergleichsformulierung V1. Als besonders vorteilhaft ist bei den erfindungsgemäßen Geschirreinigungsformulierungen festzustellen, daß sie bei sehr guter Reinigungsleistung und gleichzeitiger Verhinderung von Ablagerungen auf Spülgut und Maschinenteilen biologisch abbaubare Polymere als Dispergier- und Komplexmittel enthalten.

Patentansprüche

1. Formulierungen für phosphatfreie Maschinengeschirreinigungsmittel, die
 - (a) 1 bis 60 Gew.-% Pfropfcopolymerisate aus
 - A. Monosacchariden, Oligosacchariden und/oder deren Derivaten.
 - B. monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder deren Salzen mit einwertigen Kationen,
 - C. monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Schwefelsäureestern und/oder deren Salzen mit einwertigen Kationen sowie
 - D. gegebenenfalls weiteren Monomeren, die eine Carboxylgruppe enthalten können.
 - (b) 5 bis 90 Gew.-% Alkalibildner,
 - (c) 0 bis 60 Gew.-% Dispergier- und Komplexmittel,
 - (d) 0 bis 10 Gew.-% schwachschäumende Tenside und
 - (e) 0 bis 50 Gew.-% weitere Zusatzstoffe
 enthalten.
2. Formulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a zu 3 bis 30 Gew.-% enthalten ist.
3. Formulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a zu 5 bis 15 Gew.-% enthalten ist.
4. Formulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten b zu 5 bis 70 Gew.-% enthalten sind.
5. Formulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten c zu 5 bis 50 Gew.-% enthalten sind.
6. Formulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten d zu 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten sind.
7. Formulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten e zu 0 bis 25 Gew.-% enthalten sind.
8. Verwendung der Formulierungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Maschinengeschirreinigungsmittel.

TRANSLATION

01 XI 28 B

German OLS 43 16 746 A1

Application filed: 19.5.93

OLS published: 24.11.94

Hüls AG

Phosphate-free machine dishwash compositions

The invention relates to the use of phosphate-free formulations consisting of

(a) saccharide-containing graft copolymers

(b) alkali formers

and optionally

(c) dispersing and complexing agents

(d) low-sudsing surfactants and

(e) other additives

as machine dishwash compositions.

The formulations are characterised by improved biodegradability.

The invention relates to phosphate-free detergents with improved biodegradability for mechanical dishwashing use.

The task of dishwash detergents is to remove food residues from crockery, cutlery, glass, kitchen equipment and the like. The detergent must help wet the surfaces that are to be cleaned, and it must emulsify and disperse water-insoluble soil particles in the wash solution.

The detergent also has to suppress the foam that is caused by food remnants, remove coffee and tea stains, prevent the buildup of soil films on the surface of crockery and glassware, bind substances in water and food that cause water hardness, and destroy bacteria.

Conventional dishwash detergents are strongly alkaline compositions, consisting essentially of alkali metal triphosphate, alkali metal metasilicate, and alkali metal carbonate. Non-sudsing surfactants, fillers and chlorine-releasing materials can also be used. Such detergent

- 2 -

are described for example in "Tensid-Taschenbuch", H. Stache, Carl Hanser Verlag Munich Vienna (1981).

More recent product developments in the machine dishwash field were initially aimed at replacing phosphate, which although an effective water softener and a good dispersant for soil particles, has ecological drawbacks. Pollution of effluents with phosphates gives rise to excessive fertilisation in surface waters and the problems associated with eutrophication. Patent specification Nos. EP 0 186 088, DE 30 01 937, DOS 25 07 291, DE 36 27 773, DOS 21 46 276 and other publications describe phosphate-reduced and phosphate-free formulations. As phosphate substitutes there have been proposed for example phosphonates, zeolites, polycarboxylates, citrates, tartrates, EDTA and nitrilotriacetate.

In more recent times there has been developed a new generation of phosphate-free dishwashing products with reduced alkalinity, from which chlorine-releasing substances are often omitted. These "mild" dishwash products are as a rule based on trisodium citrate combined with polycarboxylates as the most important phosphate substitute. In addition, the products also contain low-sudsing nonionic surfactants, enzymes, oxygen-based bleaches (for example sodium perborate) and bleach activators, such as for example tetraacetythylenediamine.

Some of the proposed phosphate substitutes do not exhibit sufficient cleaning action, while others, such as for example EDTA, are little used for ecological reasons. In contrast, polycarboxylates and in particular the homopolymers of acrylic acid and copolymers of acrylic acid and maleic acid are useful phosphate substitutes and they are used today in commercial dishwash detergents.

A disadvantage of polycarboxylate-containing dishwash products is that the acrylate polymers that are used in these products as phosphate substitutes exhibit virtually no biodegradability and so are not mineralised in effluent-treatment plant like the surfactant products that are contained in modern detergents.

- 3 -

Consequently, it is the aim of the present invention to provide novel dishwashing detergents containing biodegradable and ecologically compatible polymers as the phosphate substitute.

In the invention, this aim is achieved by formulations for phosphate-free machine dishwash detergents which contain

(a) from 1 to 60% by weight of graft copolymers of

A. Monosaccharides, oligosaccharides and/or their derivatives

B. Monoethylenically unsaturated monocarboxylic acids and/or their salts with monovalent cations,

C. Monoethylenically unsaturated sulphonic acids, sulphuric acid esters and/or their salts with monovalent cations, and

D. Optionally other monomers which can contain a carboxyl group,

(b) from 5 to 90% by weight of an alkali former

(c) from 0 to 60% by weight of dispersing and complexing agents

(d) from 0 to 10% by weight of low-sudsing surfactants and

(e) from 0 to 50% by weight of other additives.

The formulations contain component (a), the graft copolymer, preferably in an amount of from 3 to 30% by weight, amounts of from 5 to 15% by weight being especially preferred.

The graft copolymers preferably consist of from 5 to 50% by weight of component A and from 95 to 50% by weight of components B to D. Products with from 20 to 50% by weight of component A and from 80 to 50% by weight of components B to D are especially preferred.

The ratios of components B to D to one another are expressed herein in parts by weight. For example the graft copolymers preferably contain - in addition to from 50 to 95 parts by weight of component B - from 50 to 5 parts by weight of component C and from 0 to 35 parts by weight of component D. The total parts by weight must be 100. In a special embodiment,

- 4 -

from 60 to 90 parts by weight of component B, from 40 to 10 parts by weight of component C, and from 0 to 30 parts by weight of component D are used.

Examples of useful monosaccharides are glucose, fructose, allose, altrose, mannose, gulose, idose, galactose, talose, as well as ribose, arabinose, xylose, lyxose, erythrose and threose. Also useful are the sugar alcohols that are obtainable by reduction from these compounds, such as for example sorbitol and mannitol, as well as similar polyhydroxy compounds. There can also be used oxidation products such as for example gluconic acid, glucuronic acid and esters thereof. Alkyl glycosides such as for example methyl and butyl glycosides, allyl, hydroxyalkyl or carboxyalkyl ethers of monosaccharides can also be used.

The oligosaccharides preferably have a mean degree of polymerisation of from 1.1 to 20. They can be constituted from the aforesaid monosaccharides and they can contain the same derivatives. For the purposes of this invention, disaccharides count as oligosaccharides. Examples of disaccharides are sucrose, maltose, cellobiose, lactose and gentiobiose. The graft copolymers can also contain the degradation products of starch, cellulose or polysaccharide compounds, for example of hydroxypropyl cellulose or carboxy methyl hydroxyethyl cellulose. These degradation or saccharification products are in part mixtures of mono and oligosaccharides. Because of their availability and price, sucrose, glucose, fructose and starch saccharification products are preferred.

Useful monoethylenically unsaturated monocarboxylic acids are for example acrylic, methacrylic, tiglic, angelic and crotonic acid. Preferably, the monocarboxylic acids contain from 3 to 10 C atoms. These are in particular acrylic and methacrylic acids, their alkali metal, ammonium and amine salts and suitable mixtures.

Examples of compounds making up component C are vinyl, allyl, methallyl, acrylamidomethyl-propanesulphonic acid and styrenesulphonic acid as well as the sulphuric acid esters of olefinically-unsaturated alcohols, such as for example allyl and methallyl sulphate. Preferred salts are potassium, sodium and ammonium salts.

- 5 -

As component D, which can contain a maximum of one carboxyl group, there are preferably used compounds with alkylene oxide units in the molecule. Particular mention can be made of polymerisable monomers with from 2 to 50 alkylene oxide units. Examples are an allyl alcohol etherified with 10 moles of ethylene oxide, and methoxypoly(ethylene glycol)methacrylate with 20 ethylene oxide units. As other monomers there can be used ethers capped with vinyl end groups and compounds with more than one double bond. These compounds are preferably used in amounts of up to 30 parts by weight, calculated on 100 parts by weight of components B to D.

Also useful as component D are monomers whose functionality increases the molecular weight, this effect being achieved by branching or cross-linking. Allyl methacrylate and glycidyl methacrylate can be mentioned as examples.

These sugars and monomers are mentioned only by way of example and are not intended to be limiting in any way.

The graft copolymers can be obtained by polymerisation processes that are known per se, for example in solution or in suspension. The polymers which are usually obtained in aqueous solution can if necessary be converted into powder products by drying, in particular by spray drying.

As well as the graft copolymers, the formulations also contain alkali formers. Useful are primarily the water-soluble alkali metal silicates, alkali disilicates and crystalline alkali sheet silicates. The group of alkali formers also includes salts with an alkaline reaction such as for example alkali metal hydroxides and alkali carbonates. The amount of these alkali forming substances used is preferably between 5 and 70% by weight.

The formulations can also contain dispersing and complexing preparations. Useful products are for example citrates, phosphonates, homo and copolymers of acrylic acid, isoserine

- 6 -

diacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid and nitrilotriacetic acid and the alkali metal salts of the aforesaid substances. These materials when included in formulations are preferably present in concentrations of from 5 to 50% by weight. The use of sodium citrate in concentrations of from 10 to 40% by weight is especially preferred.

The formulations can also contain low-sudsing surfactants, preferably in amounts of from 0.5 to 5% by weight. Usually there are used low-sudsing nonionic surfactants, such as for example fatty alcohol ethylene oxide/propylene oxide addition products or fatty alcohol ethoxylates capped with alkyl groups.

In addition, the formulations generally also contain still further additives (e).

Such additives are for example oxygen-based bleaches such as for example sodium perborate or sodium percarbonate which are as a rule included in amounts of from 5 to 15% by weight. Because dishwashers usually operate in the 40-65 deg C range, the action of oxygen bleaches can be improved by activators, such as for example tetraacetylenediamine (TAED). The bleach activator TAED is generally used in amounts of from 0 to 10% by weight.

Other additives can be chlorine-releasing substances such as dichloroisocyanurates which can also act as bleaches. Such products are normally used in concentrations of from 0 to 5% by weight.

If desired, the formulations can also contain enzymes, in particular proteases, amylases and lipases. These enzymes are typically used in amounts of from 0 to 5% by weight. Also, ingredients that are conventional in these formulations can also be used, such as for example fragrances and dyes, suds-suppressors, flow aids, and fillers can easily be added to the formulations. These do not contribute to the cleaning action, but they can improve the storage properties of the formulation or have a positive influence on consumer acceptance.

- 7 -

The dishwash products of the invention can be liquid products, powder and granule products, or they can be products that have been compressed into blocks or tablets.

Liquid formulations can be obtained by mixing the components together. Powdered products are usually obtained by mixing the powder components and optionally by spraying the liquid component onto them, or by spray drying a liquid to pasty, aqueous slurry of the starting components. Tablets are manufactured by first mixing the raw materials and/or prepared in mist mixers and then compressed in tableting machines.

The formulations of the invention can be used as dishwash detergents in the home and in the commercial sector. The graft copolymers (a) contained in the formulations have a good binding capacity for alkaline earth metal ions as well as an excellent dispersing and soil-carrying capacity. Using these polymers improves the effectiveness of the detergent product. The detergent products of the invention provide good soil removal and soil dispersion and reduce the deposition of hard water scale on washed articles and on machine parts.

When compared with formulations in which component (a) is replaced by a commercially-available compound, formulations in accordance with the invention are better or at least as good. The formulations now claimed also have a much improved biodegradability.

The following examples illustrate the invention.

Examples

Example 1

Graft copolymer

By radical polymerisation of 30% by weight of sucrose, 55% by weight sodium acrylate and 15% by weight of sodium methallylsulphonate in aqueous solution there was obtained a graft copolymer with a mean molar mass of about 4000 g/mol.

- 8 -

The graft copolymer which was obtained in aqueous solution can be converted into a powdered product by spray-drying.

- 9 -

Example 2

Biodegradability

The biodegradability of the graft copolymers was determined by the modified OECD Sturm test, in conformity with EC Directive 84/449/EEC C5 and OECD Guideline 301 B.

The degree of degradation determined for the substance described in Example 1 was more than 90%.

In contrast, commercially-available polycarboxylates, such as for example homopolyacrylates and copolymers of acrylic acid and maleic acid exhibit biodegradabilities of less than 20%.

Example 3

Dispersing capacity

Graft copolymers (a) were added to the formulations in order to bind the alkaline earth metal ions and to act as dispersants for precipitated water hardness and soil particles.

The outstanding dispersing capacity of polymers (a) for calcium carbonate was demonstrated by means of the calcium carbonate dispersion capacity (CCDC) test. The determination was carried out as described in Tenside Surfactants Detergents 24 (1987) 4, page 213. The comparative product was a commercial polycarboxylate, an acrylic acid/maleic acid copolymer.

	Polymer Example 1	Commercial polycarboxylate
CCDC (25 °C, pH 9, mg CaCO ₃ /g)	980	700

- 10 -

Example 4

Formulations

Powdered and liquid machine dishwash detergents having the following composition (in percent by weight) were prepared using the graft copolymer of Example 1.

Machine dishwash composition, powder			
	A	B	C
	%	%	%
Surfactant (low-sudsing, MARLOX ® MO 154)*	2.0	2.0	2.0
Graft copolymer, powder	10.0	10.0	8.0
Sodium citrate dihydrate	-	-	35.0
Sodium metasilicate pentahydrate	50.0	50.0	-
Sodium disilicate granulate	-	-	20.0
Sodium hydroxide	10.0	-	-
Sodium carbonate, calc.	28.0	5.0	20.0
Sodium perborate monohydrate	-	-	10.0
Tetraacetylenediamine	-	-	3.0
Enzymes (proteases, amylases)	-	-	2.0
Sodium sulphate, light	-	33.0	-

MARLOX ® MO is a C₁₂-C₁₄ fatty alcohol alkylene oxide addition product available from Hüls AG

- 11 -

Machine dishwash composition, liquid		
	D	E
	%	%
Surfactant (low-sudsing, MARLOX ® MO 154)	1.0	-
Graft copolymer, 50% in water	10.0	10.0
Nitrilotriacetate, 40%	15.0	20.0
Sodium hydroxide solution, 50%	1.0	2.0
Sodium metasilicate, 42%	12.0	15.0
Sodium cumenesulphonate, 40%	6.0	-
Water	55.0	53.0
Cloud point (°C)	0	+1

Comparative formulation

A comparative formulation, V1, was prepared using a commercially-available powdered polycarboxylate (polyacrylate, mean molar mass about 4000 g/mol):

Comparative formulation	
	V1
	%
Surfactant (low-sudsing, MARLOX ® MO 154)	2.0
Polyacrylate (molecular mass about 4000 g/mol)	10.0
Sodium metasilicate pentahydrate	50.0
Sodium hydroxide	10.0
Sodium carbonate calc.	28.0

- 12 -

Example 5

Practical test

The washing performance of formulations A in accordance with the invention was determined to DIN 44 990 by comparison with the comparative formulation V1 using a commercially-available dishwasher. The test soils were minced meat, spinach, porridge, tea, egg, milk and margarine. The dishwasher was operated with potable water having 13 degrees German hardness. The residual soiling was evaluated in accordance with the DIN standard and the cleaning index "R" was calculated as the test result:

Cleaning index "R"	A	V1
(To DIN 44 990)	4.4	4.2

Because the washing performance increases with increasing cleaning index R, the test shows that formulation A in accordance with the invention produces a better cleaning outcome than comparative formulation V1.

An especially advantageous feature of the dishwash formulations of the invention is that they contain biodegradable polymers as dispersing and complexing agents whilst exhibiting a very good cleaning performance and simultaneously reducing deposits on washed articles and machine parts.

Claims

1. Formulations for phosphate-free machine dishwash compositions containing
 - (a) from 1 to 60% by weight of graft copolymers of
 - A. Monosaccharides, oligosaccharides and/or their derivatives
 - B. Monoethylenically unsaturated monocarboxylic acids and/or their salts with monovalent cations,
 - C. Monoethylenically unsaturated sulphonic acids, sulphuric acid esters and/or their salts with monovalent cations, and
 - D. Optionally other monomers which can contain a carboxyl group

- 13 -

- (b) from 5 to 90% by weight of alkali formers
- (c) from 0 to 60% by weight of dispersing and complexing agents
- (d) from 0 to 10% by weight of low-sudsing surfactants and
- (e) from 0 to 50% by weight of other additives.

2. Formulations according to Claim 1 characterised in that component (a) is present in an amount of from 3 to 30% by weight.

3. Formulations according to Claim 1 characterised in that component (a) is present in an amount of from 5 to 15% by weight.

4. Formulations according to Claim 1 characterised in that components (b) are present in an amount of from 5 to 70% by weight.

5. Formulations according to Claim 1 characterised in that components (c) are present in an amount of from 5 to 50% by weight.

6. Formulations according to Claim 1 characterised in that components (d) are present in an amount of from 0.5 to 5% by weight.

7. Formulations according to Claim 1 characterised in that components (e) are present in an amount of from 0 to 25% by weight.

8. Use of formulations according to Claims 1 to 7 as machine dishwash compositions.
